

10/807,103 CFO 17972  
Art Unit: 1753  
US/6

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 8 4 7 8 1  
Application Number:

ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 8 4 7 8 1 ]

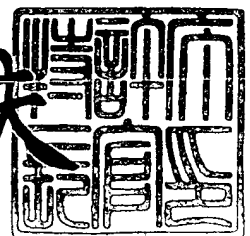
願                      人                      キヤノン株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年    4 月 1 2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 253557

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/00

【発明の名称】 積層型光起電力素子及びその製造方法

【請求項の数】 9

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 東川 誠

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 中村 哲郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100096828

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡辺 敬介

    【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

    【識別番号】 100110870

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 山口 芳広

    【電話番号】 03-3501-2138

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層型光起電力素子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 P N 接合または P I N 接合を含む光起電力素子間に中間層を有する積層型光起電力素子の製造方法であって、

少なくとも一つの光起電力素子界面に、主たる成分が酸化インジウムからなる第 1 の層を積層した後、主たる成分が酸化亜鉛からなる第 2 の層を積層して前記中間層を形成することを特徴とする積層型光起電力素子の製造方法。

【請求項 2】 第 2 の層の膜厚が、第 1 の層の膜厚よりも大きくなるように形成することを特徴とする請求項 1 に記載の積層型光起電力素子の製造方法。

【請求項 3】 第 1 の層の膜厚は、1 n m 以上 5 0 n m 以下となるように形成することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の積層型光起電力素子の製造方法。

【請求項 4】 第 2 の層の形成速度が、第 1 の層の形成速度よりも速くなるように形成することを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載の積層型光起電力素子の製造方法。

【請求項 5】 第 2 の層の形成温度が、第 1 の層の形成温度よりも低くなるように形成することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載の積層型光起電力素子の製造方法。

【請求項 6】 P N 接合または P I N 接合を含む光起電力素子間に中間層を有する積層型光起電力素子であって、

前記中間層は、少なくとも一つの光起電力素子界面に積層された主たる成分が酸化インジウムからなる第 1 の層の上に、主たる成分が酸化亜鉛からなる第 2 の層が積層されたものであることを特徴とする積層型光起電力素子。

【請求項 7】 第 2 の層の膜厚が、第 1 の層の膜厚より厚いことを特徴とする請求項 6 に記載の積層型光起電力素子。

【請求項 8】 第 1 の層の膜厚は、1 n m 以上 5 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の積層型光起電力素子。

【請求項 9】 第 2 の層の波長 8 0 0 n m における透過率が、第 1 の層の波

長 800 nm における透過率よりも高いことを特徴とする請求項 6 から 8 のいずれかに記載の積層型光起電力素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、PN 接合または PIN 接合を含む光起電力素子を少なくとも 2 つ以上積層して成り、素子間に中間層を有する積層型光起電力素子、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

光起電力素子は、入射光エネルギーを電気エネルギーに変換する装置で、その中でも太陽電池は太陽光を電気エネルギーに変換するもので広い波長域の光を効率的に変換することを特徴とする光起電力素子である。高い変換効率を達成するためには広い波長領域全体にわたって無駄なく光を吸収する必要がある。

【0003】

その解決手段の一つとして異なるバンドギャップの光活性層を含む光起電力素子を積層する積層型光起電力素子が知られている。この積層型光起電力素子は、光入射側にバンドギャップが相対的に大きい光活性層を用いた光起電力素子、或いは相対的に膜厚を薄くした光起電力素子を配置して短波長の光を吸収させ、その下にバンドギャップが相対的に小さい半導体を用いた光起電力素子、或いは膜厚が厚い光起電力素子を配置することで、上部の素子を透過した長波長の光を吸収させることにより広い波長域で効率よく光を吸収利用するものである。

【0004】

ここで重要な点は、各々のバンドギャップの異なる光活性層を有する光起電力素子に適した波長領域の光を各素子に導入することが必要であるということである。これは各々の光起電力素子とその光活性層に用いられている半導体のバンドギャップにより入射光の利用可能波長域が異なることに理由がある。すなわち、バンドギャップよりもエネルギーが低い光子は半導体に吸収されず利用することができない。また、バンドギャップより大きなエネルギーをもった光子は吸収は

されるが、電子を励起した際に与えることができる電子のポテンシャルエネルギーがそのバンドギャップの大きさに制限されてしまうため、バンドギャップエネルギーと光子エネルギーの差分は利用することができない。従って、積層型光起電力素子においては、その光入射側の素子には短波長領域の光のみを入射させ、その下の素子には長波長領域の光のみを入射させることが重要である。

#### 【0005】

その解決手段の一つとして、光起電力素子の間に中間層を設けて反射層として使うという方法が知られている。例えば特許文献1または非特許文献1には、各素子間に短波長の光を反射し長波長の光を透過する導電層を設けるという方法が開示されている。また、特許文献2には、2つ以上の材料を交互に積層して構成された多層膜の中間層を用い、各素子間に短波長の光を反射し長波長の光を透過する導電層を設けるという方法が開示されている。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開昭63-77167号公報

##### 【特許文献2】

特開2001-308354号公報

##### 【非特許文献1】

山本憲治, 「薄膜多結晶シリコン太陽電池」, 応用物理, 応用物理学会, 平成14年5月, 第71巻, 第5号, p. 524-527

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上述したように、中間層に対する種々の検討の結果、ある程度良好な中間層が得られている。しかし、さらなる光学特性、電気特性の向上、或は半導体層との整合性の向上、堆積速度の向上を実現するためには解決すべき課題が残存するのが現状である。

#### 【0008】

例えば、特許文献2に開示されている構成では、光反射及び透過特性については満たすことはできても、光起電力素子と良好な接続を有し、中間層形成に際し

、光起電力素子に悪影響を及ぼさないようにするには、不十分であることが分かった。十分な特性を得るには、以下のような技術的な項目を解決する必要がある。

#### 【0009】

中間層と下地半導体層との接続については、下地の半導体層と良好なオーミック接触をもつことが必要である。また、中間層形成時の下地半導体層へのダメージについては、下地の半導体層の酸化など化学変性やイオンダメージなどの物理的変性が少ないことが必要である。さらに、中間層を介して、横方向にシャント電流が流れることについては、適度な抵抗率と膜厚をもち、または横方向に流れにくいように工夫する必要がある。

#### 【0010】

本発明は、上記の課題に鑑み、入射光の全ての波長領域にわたって効率よくエネルギー収集を行うことができ、且つ開放電圧（以下 $V_{oc}$ ）、曲線因子（以下 $FF$ ）などの良好な高い変換効率をもつ積層型光起電力素子、及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は上述した課題を解決するために鋭意検討を行ってなされたものであり、下述する構成のものである。

#### 【0012】

即ち、本発明は、PN接合またはPIN接合を含む光起電力素子間に中間層を有する積層型光起電力素子の製造方法であって、

少なくとも一つの光起電力素子界面に、主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層を積層した後、主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層を積層して前記中間層を形成することを特徴とする。

#### 【0013】

上記積層型光起電力素子の製造方法において、第2の層の膜厚が、第1の層の膜厚よりも大きくなるように形成することが好ましい。

#### 【0014】

また、第1の層の膜厚は、1 nm以上50 nm以下となるように形成することを好ましい。

【0015】

さらに、第2の層の形成速度が、第1の層の形成速度よりも速くなるように形成することが好ましい。

【0016】

そして、第2の層の形成温度が、第1の層の形成温度よりも低くなるように形成することが好ましい。

【0017】

また、本発明は、PN接合またはPIN接合を含む光起電力素子間に中間層を有する積層型光起電力素子であって、

前記中間層は、少なくとも一つの光起電力素子界面に積層された主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層の上に、主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層が積層されたものであることを特徴とする。

【0018】

上記積層型光起電力素子において、第2の層の膜厚が、第1の層の膜厚より厚いことが好ましい。

【0019】

また、第1の層の膜厚は、1 nm以上50 nm以下であることが好ましい。

【0020】

さらに、第2の層の波長800 nmにおける透過率が、第1の層の波長800 nmにおける透過率よりも高いことが好ましい。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明するが、本発明は本実施形態に限定されるものではない。

【0022】

以下の説明では、本発明に係る積層型光起電力素子として、光起電力素子を2つ積層した太陽電池を例に説明するが、本発明はこれに限るものではなく、光起



電力素子を3つ以上積層した場合にも適用できるものである。

#### 【0023】

まず、本発明の特徴部分である中間層について説明する。本発明に係る積層型光起電力素子は、PN接合またはPIN接合を含む光起電力素子を複数積層して成り、少なくとも一つの光起電力素子界面に、主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層を積層した後、主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層を積層して中間層を形成するものであり、以下のような作用効果を奏する。なお、本発明に係る積層型光起電力素子の構成および各構成要素については後述する。

#### 【0024】

上記構成を有する中間層を形成することによって、 $V_{oc}$ 、FFの低下を防ぐことができ、また長期間の使用下等においても優れた特性を有する。まず、光起電力素子界面上に酸化亜鉛のみを形成した中間層の場合では、酸化亜鉛の形成条件、抵抗率、厚み等にもよるが、 $V_{oc}$ 、FFが低下する傾向が認められた。上記のような現象は、酸化亜鉛上に光起電力素子を形成する場合には顕著には見られない。例えば、サブストレート型の光起電力素子で反射層上に光起電力素子を形成するような場合に反射層として酸化亜鉛を用いることが考えられるが、このような場合には、 $V_{oc}$ 、FF等の特性の低下は特に見られないので、光起電力素子界面上に酸化亜鉛を形成するプロセスによって、特性の低下が発生すると考えられる。これは、酸化亜鉛上に半導体を形成する場合には、還元性雰囲気にて形成されるのに対し、光起電力素子界面上に酸化亜鉛を形成する場合には、酸化性雰囲気にて形成されることが関係しているものと考えられる。すなわち、光起電力素子界面上に酸化亜鉛を形成する場合、酸化亜鉛中の酸素が光起電力素子界面上の原子に奪われて半導体が酸化されることによって、光起電力素子と酸化亜鉛の界面に変異層を作ることによって起こるものと考えられる。

#### 【0025】

酸化亜鉛の形成時に酸素や水分を導入した場合には、さらにその傾向が認められた。また、スパッタ等で成膜する場合など酸素イオンが発生する場合には、光起電力素子界面にイオンダメージを与えて、さらに特性の低下の原因になる。この現象は、特に $V_{oc}$ の特性に敏感なp層上に堆積した場合に顕著に現れた。

## 【0026】

一方、光起電力素子界面上に主成分が酸化インジウムからなる層を形成した中間層の場合には、形成条件、錫などのドーピング量、抵抗率、厚み等にもよるが、シャント抵抗が低下し、 $V_{oc}$ 、 $FF$ が低下する傾向が認められた。これは、酸化インジウムが酸化亜鉛に比べて抵抗率が概して低いために、中間層を横方向に流れる漏れ電流が発生し、シャント抵抗が低下するものと考えられる。また、酸化インジウムは酸化亜鉛よりも還元性雰囲気になく、酸化インジウム上に光起電力素子を作製した場合、インジウムの析出を起こして、特性の低下及び長期の信頼性の低下を招くと考えられる。

## 【0027】

そこで、光起電力素子界面に薄く、主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層を形成した後に主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層を形成した場合には、特に $V_{oc}$ 、 $FF$ の低下は見られなかった。これは詳細な理由は不明であるが、第1の層と光起電力素子界面が良好に形成されたことによるものと考えられる。また、第1の層の抵抗及び膜厚が適当であれば、横方向の漏れ電流が流れ難く、且つ第2の層が適当に厚い膜厚であれば、光電流の増加が見込める。

## 【0028】

第1の層は、横方向の漏れ電流が流れ難くなるように抵抗が高いほうが好ましく、また膜厚も適度に薄いほうが好ましい。また、光起電力素子を高温で付けることが多く、高温が続くとインジウムの拡散が起こり、特性の低下を招いたり、長期の信頼性の低下に繋がるので、第1の層は適度に薄いほうが良い。上記の観点から主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層の膜厚は1 nm以上50 nm以下となるように形成することが好ましく、さらに好ましくは、3 nm以上40 nm以下であり、最適には5 nm以上30 nm以下である。

## 【0029】

一方、中間層としては、膜厚が大きいほど上部の光起電力素子に光を反射する効果が大きくなるため、第2の層の膜厚が第1の層の膜厚よりも大きくなるように形成することが好ましい。

## 【0030】

第1の層の抵抗率は、第2の層の抵抗率よりも小さい方が好ましい。いずれの層も可視光の平均透過率は80%以上が好ましく、特に、長波側である800nmでの透過率は80%以上あることが好ましい。また、第1の層よりも第2の層の波長800nmでの透過率が高いことが好ましい。

#### 【0031】

以上説明したように、本発明は、特性の異なる少なくとも2層の酸化膜を各々の特性に応じて機能的に分離して最適設計する点に1つの大きな特徴を有するものである。

#### 【0032】

また、中間層としてはある程度の膜厚が必要であるので、形成速度が速いほど、タクトタイムの減少に繋がりコスト的に有利であるが、特性の低下を起こし易い。第1の層を低速で形成したほうが、ダメージが少なく、良好な界面特性を得ることができる。低速で第1の層を形成した後に高速で第2の層を形成しても特性の低下が見られないので、第2の層の形成速度が第1の層の形成速度よりも速くなるように形成することが好ましい。

#### 【0033】

また、インジウムが拡散しやすいので、第1の層を堆積した後の工程は、なるべく低い温度のほうが好ましい。また、酸化インジウムは低い温度で堆積すると透過率が悪くなるので、ある程度高い温度で堆積する必要がある。一方、酸化亜鉛は、低い温度で堆積したほうが透過率が高くなるのでJscの向上に繋がる。また、酸化亜鉛層を高温で形成すると、応力を発生し易く、中間層で剥がれる原因になりやすい。よって、第2の層の形成温度が第1の層の形成温度よりも低くなるように形成することが好ましい。第1の層の形成温度は150℃以上300℃以下が好ましく、第2の層の形成温度は50℃以上250℃以下が好ましい。また、第2の層の形成温度が第1の層の形成温度を下回ることが好ましく、より好ましくは40℃以上下回ることが好ましい。

#### 【0034】

次に、本発明に係る積層型光起電力素子の構成について説明する。

#### 【0035】

図2は、本発明に係る積層型光起電力素子の一実施形態の断面構造を模式的に示す概略図である。図示するように、金属等の導電性の基板201上に光反射層202、第2の光起電力素子203、中間層206（主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層204と、主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層205とから成る。）、第1の光起電力素子207、透明電極208が順に積層されている。第1の光起電力素子207と第2の光起電力素子203の光活性部を構成する半導体は、第1の光起電力素子207が第2の光起電力素子203の半導体よりバンドギャップが大きい半導体で構成する、或は光活性部を薄く構成することにより、第1の光起電力素子207で短波長域を第2の光起電力素子203で長波長域の光が吸収されるように設計されている。中間層206は光の一部を反射し、第1の光起電力素子207の光吸収量を増加させる効果をもっている。中間層206は凹凸に形成されることもある。

#### 【0036】

図1は、本発明に係る積層型光起電力素子の製造方法を模式的に示す概略図であり、図2に示す積層型光起電力素子を形成する場合を示している。

#### 【0037】

図1において、(a)に示すように、基板100、反射層101、第2の光起電力素子102まで形成したものに、まず主たる成分が酸化インジウムからなる層103を堆積する。次に、(b)に示すように、主たる成分が酸化亜鉛からなる層104を堆積する。そして、(c)に示すように、第1の光起電力素子106を堆積する。その後、(d)に示すように、透明電極を堆積する。以上のような作製順序で、光起電力素子の界面に中間層105（主たる成分が酸化インジウムからなる層103と、主たる成分が酸化亜鉛からなる層104とから成る。）を有する積層型光起電力素子の各層の堆積を行う。

#### 【0038】

また図3は、他の実施形態における積層型光起電力素子の断面構造を模式的に示す概略図である。図示するように、ガラス等の透光性絶縁板の基板301上に透明電極308、第1の光起電力素子307、中間層306（主たる成分が酸化インジウムからなる第1の層304と、主たる成分が酸化亜鉛からなる第2の層

305とから成る。)、第2の光起電力素子303、導電性の光反射層302が順に積層されている。この場合には、光入射は透光性絶縁基板である基板301側から行われる。中間層306は凹凸に形成されることもある。

#### 【0039】

次に、本発明に係る積層型光起電力素子の各構成要素について説明する。

#### 【0040】

(基板)

本発明の積層型光起電力素子に用いる基板を構成する材料には、導電性材料及び絶縁性材料のいずれでもよく、その種類を問わない。導電性材料としては、例えば、めっき銅板、NiCr、ステンレス銅板、Al、Cr、Mo、Au、Nb、Ta、V、Ti、Pt、Pb、Sn等の金属、またはこれらの合金などが挙げられる。絶縁性材料としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂、またはガラス、セラミックス、紙などが挙げられる。特に、金属基板としてはステンレス銅板、絶縁基板としてはガラス、セラミックス、ポリイミドが好適に用いられる。また、基板側から光入射する場合には透光性絶縁性基板が用いられ、特にガラスが好適に用いられる。

#### 【0041】

基板の表面性状は、平滑面、或いは山の高さが最大0.1～1.0 $\mu$ mの凹凸面となるテクスチャー化した形状であってもよい。例えば、ステンレス銅板による基板の表面をテクスチャー化する1つの方法として、酸性溶液を用いて表面をエッチング処理することが挙げられる。

#### 【0042】

基板の厚さは、各層を所定に積層できて光起電力素子を所定に形成し得るよう適宜に決定するが、光起電力素子としての柔軟性が要求される場合には、支持体としての機能が十分に発揮される範囲で可能な限り薄くすればよい。しかし、基板の製造上及び取り扱い上の面から、そして機械的強度の面から、通常は厚さが10 $\mu$ m以上とされる。

#### 【0043】

## (反射層)

本発明の積層型光起電力素子に用いる反射層には、可視光から近赤外で反射率が高い金属、例えばAg、Al、Cu等の金属やこれらの合金の堆積膜が用いられる。真空蒸着法、スパッタリング法等や、水溶液からの電解析出法などの方法で形成することが好適である。この反射層の厚さは、10nmから5000nmが適した層厚として挙げられる。また乱反射をさせるために表面が凹凸であることが好ましい。また反射層には反射する光量を多くするために反射増加層を備えるのが望ましい。

## 【0044】

反射増加層の構成材料には、ZnO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ITO、TiO<sub>2</sub>、CdO、Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub>、Na<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>等が挙げられる。反射増加層は、これらの材料を使用し、真空蒸着法、スパッタリング法、電解析出法、CVD法、スプレー法、スピノン法、ディッピング法等の方法で形成することが好適である。この反射増加層の厚さは、使用材料が固有にもつ屈折率により最適な層厚は異なるが、好ましくは50nm～10μmが層厚の範囲として挙げられる。また、光を散乱させるために反射増加層の表面が凹凸であることが好ましい。例えば、スパッタリング法においては、作製条件によって、結晶粒界を基にした凹凸が生成される。

## 【0045】

## (光起電力素子)

本発明の積層型光起電力素子に用いられる半導体としては、IV族、III-V族、II-VI族、I-III-VI<sub>2</sub>族の単結晶、多結晶、微結晶、非晶質が用いられる。IV族としてはC、Si、Ge、及びこれらの合金、III-V族としてはAlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InP、InAs、II-VI族としてはZnSe、ZnS、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、Cu<sub>2</sub>S、I-III-VI<sub>2</sub>族としてはCuInSe<sub>2</sub>などが挙げられる。特にシリコン系半導体が好適に用いられる。また形体は単結晶、多結晶、微結晶、非晶質が好適に用いられる。

## 【0046】

本発明の積層型光起電力素子に用いられるPN接合またはPIN接合を含む光起電力素子は、PN接合、PIN接合を含んでおり、光起電力素子を少なくとも2構成以上積層して構成される。それぞれの光起電力素子は材料の異なる半導体を用いて構成することも、同一の材料で構成することもできるが、短波長の光ほど吸収され易いことから、光入射側にはより短波長を吸収し易い材料を用いた光起電力素子の配置し、その後により長波長を吸収し易い材料を用いた光起電力素子の配置する構成が好適に用いられる。

#### 【0047】

(中間層)

本発明の積層型光起電力素子に用いられる中間層は、主たる成分が酸化インジウムからなる層と、主たる成分が酸化亜鉛からなる層とを含んでいる。主たる成分が酸化インジウムからなる層は、微量の他の成分を含んでいてもよく、例えば、Mg、Zn、Sn、Sb等を含んでいてもよい。

#### 【0048】

主たる成分が酸化亜鉛からなる層は、微量の他の成分を含んでいてもよく、例えば、Al、Sn、In、Fe、Ga、Co、Si、Ti、Ge、Sbなどを含んでいてもよい。

#### 【0049】

さらに、中間層には他に、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Na}_x\text{WO}_3$ 等からなる層を含んでいても良い。

#### 【0050】

中間層の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、電解析出法、CVD法、スプレー法、スピノン法、ディッピング法等の方法が好適である。

#### 【0051】

その後、ウェットエッチングやドライエッチング等で凹凸を設けることもできる。このとき、半導体界面に主たる成分が酸化インジウムからなる層を形成した後、主たる成分が酸化亜鉛からなる層を形成することによって中間層を形成する。

#### 【0052】

### (透明電極)

本発明の積層型光起電力素子に用いられる透明電極は酸化インジウム、酸化錫、酸化インジウム錫、酸化亜鉛等が挙げられ、スパッタリング法、真空蒸着法、化学的気相成長法、イオンプレーティング法、イオンビーム法、およびイオンビームスパッタ法などで作製することができる。また、硝酸基や酢酸基やアンモニア基などと金属イオンからなる水溶液中からの電気析出法や浸漬法でも作製することができる。透明電極の厚さは、反射防止膜としての条件を満たす層厚に堆積するのが好ましい。

### 【0053】

#### 【実施例】

以下に、本発明の好適な実施例を図面に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

### 【0054】

#### 〔実施例1〕

実施例1は、第1の光起電力素子としてi層が真性非晶質Si:HのPIN型光起電力素子、第2の光起電力素子としてi層が真性微結晶SiのPIN型光起電力素子、中間層として酸化インジウム錫と酸化亜鉛を積層して、図2に示したような積層型光起電力素子を作製した。

### 【0055】

図2の基板201には、縦横45mm×45mm、厚さ0.15mmの形状で、一般的にBA仕上げと呼ばれる平坦なステンレス鋼(SUS430)を使用し、市販の直流マグネトロンスパッタ装置(不図示)に設置し、圧力が $10^{-3}$ Pa以下になるまで排気した。

### 【0056】

その後、アルゴンガスを $30\text{ cm}^3/\text{min}$  (normal) 供給し、圧力を $2 \times 10^{-1}$ Paに保持した。基板は加熱せず、6inchφのアルミニウムターゲットに120Wの直流電力を印加し、90秒間で70nmのアルミニウムの薄膜を形成した。引き続き、基板温度を200℃に加熱し、6inchφの酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて500Wの直流電力を30分間印加し、



約 3000 nm の酸化亜鉛の反射増加膜を堆積した基板 201 を作製した。

#### 【0057】

図 4 は、本発明に係る積層型光起電力素子を構成する光起電力素子を作製するために好適な装置の一例を示す模式図である。図 4 において、堆積膜形成装置 500 は、ロードチャンバー 501、n 型層 RF チャンバー 502、微結晶シリコン i 型層チャンバー 503、アモルファスシリコン i 型層 RF チャンバー 504、p 型層 RF チャンバー 505、およびアンロードチャンバー 506 から主に構成されている。各チャンバー間は、ゲートバルブ 507、508、509、510、511 により、各原料ガスが混合しないように分離されている。

#### 【0058】

微結晶シリコン i 型層チャンバー 503 は、基板加熱用のヒーター 512 およびプラズマ CVD 室 513 から構成されている。RF チャンバー 502 は、n 型層堆積用ヒーター 514 と n 型層堆積用の堆積室 515 を、RF チャンバー 504 は i 型層堆積用ヒーター 516 と i 型層堆積用の堆積室 517 を、RF チャンバー 505 は p 型層堆積用ヒーター 518 と p 型層堆積用の堆積室 519 を有している。基板は基板ホルダー 521 に取り付けられ、レール 520 上を外部から駆動されるローラーによって移動する。プラズマ CVD 室 513 では、微結晶を堆積する。微結晶は、マイクロ波プラズマ CVD 法または VHF プラズマ CVD 法が使用される。

#### 【0059】

このような堆積膜形成装置を使用して、表 1 に示すように各層における所定の成膜条件の下に光起電力素子を成膜した。

#### 【0060】

【表 1】

		成膜ガス (cm <sup>3</sup> /min(normal))				電力密度 (W/cm <sup>2</sup> )		圧力 (Pa)	基板 温度 (°C)	膜厚 (nm)
		SiH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	PH <sub>3</sub> (2%H 希釈)	BF <sub>3</sub> (2%H 希釈)	RF	VHF			
第 1 の 光起電 力素子	N1	2	48	0.5		0.04		180	225	10
	i1	2	48			0.04		150	210	500
	P1	0.025	35		1	1.2		270	165	5
第 2 の 光起電 力素子	N2	2	48	0.5		0.04		180	225	20
	i2	25	750				0.2	40	250	2000
	P2	0.025	35		1	1.2		270	165	5

## 【0061】

表 1 に従って、最初に基板 201 上に以下の手順で第 2 の光起電力素子を形成した。基板 201 を基板ホルダー 521 にセットし、ロードチャンバー 501 のレール 520 上にセットする。そして、ロードチャンバー 501 内を数百 mPa 以下の真空度に排気する。

## 【0062】

次に、ゲートバルブ 507 を開け、基板ホルダー 521 をチャンバー 502 の n 型層堆積室 515 に移動する。各ゲートバルブ 507、508、509、510、511 を閉じた状態で、所定の原料ガスにて n 型層を所定の層厚に堆積する。チャンバー 502 を十分に排気した後、ゲートバルブ 508 を開けて基板ホルダー 521 を堆積チャンバー 503 に移動し、ゲートバルブ 508 を閉じる。

## 【0063】

ヒーター 512 で基板を所定の基板温度に加熱し、所定の原料ガスを必要量導入し、所定の真空度にして、所定のマイクロ波エネルギーまたは VHF エネルギーを堆積室 513 へ導入し、プラズマを発生させて基板上に微結晶シリコン i 型層を所定の層厚に堆積する。チャンバー 503 を十分に排気した後、ゲートバルブ 509、510 を開けて基板ホルダー 521 をチャンバー 503 からチャンバー 505 へ移動する。

## 【0064】

基板ホルダー 521 をチャンバー 505 の p 型層堆積室 519 に移動させた後

、ヒーター 518 によって基板を所望の温度に加熱する。堆積室 519 に p 型層堆積用の原料ガスを所定の流量だけ供給し、所定の真空度に維持しつつ堆積室 519 に RF エネルギーを導入し、p 型層を所望の層厚に堆積する。

#### 【0065】

上記と同様にして堆積室 519 を十分に排気した後、ゲートバルブ 511 を開け、光起電力素子が堆積された基板 201 をセットした基板ホルダー 521 をアンロードチャンバー 506 へ移動する。

#### 【0066】

ゲートバルブを全て閉じ、アンロードチャンバー 506 内へ窒素ガスを封入して、基板温度を冷却する。その後、アンロードチャンバー 506 の取り出しバルブを開けて、基板ホルダー 521 を取り出す。

#### 【0067】

次に、基板ホルダー 521 から第 2 の光起電力素子まで作製した基板 201 を取り外し、中間層を形成するために市販の直流マグネトロンスパッタ装置（不図示）に設置し、圧力が  $10^{-3}$  Pa 以下になるまで排気した。

#### 【0068】

3 重量%の酸化錫と 97 重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて酸化インジウム錫をスパッタリングした。

#### 【0069】

堆積条件は、基板温度  $170^{\circ}\text{C}$ 、不活性ガスとしてのアルゴンの流量  $50\text{ cm}^3/\text{min}$  (normal)、酸素ガス  $0.2\text{ cm}^3/\text{min}$  (normal)、堆積室内の圧力  $200\text{ mPa}$ 、 $6\text{ inch } \phi$  の酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて  $10\text{ W}$  の直流電力を約  $100$  秒印加し、厚さが約  $10\text{ nm}$  となるように堆積した。膜の厚みは、前もって同じ条件で堆積時間との関係を検量して堆積することにより、所定の厚みとした。

#### 【0070】

その後、同一装置にて、酸化亜鉛からなるターゲットに交換して、酸化亜鉛をスパッタリングした。

#### 【0071】

堆積条件は、アルゴンガスを  $30\text{ cm}^3/\text{min}$  (normal)、酸素ガス  $2\text{ cm}^3/\text{min}$  (normal) 供給し、圧力を  $2 \times 10^{-1}\text{ Pa}$  に保持した。引き続き、基板温度を  $120^\circ\text{C}$  に加熱し、 $6\text{ inch } \phi$  の酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて  $100\text{ W}$  の直流電力を 5 分間印加し、約  $100\text{ nm}$  の酸化亜鉛を堆積した。

#### 【0072】

次に、再び図 4 の堆積膜形成装置 500 を用いて、上記中間層が形成された基板 201 上に第 1 の光起電力素子として PIN 型非晶質 Si:H 光起電力素子を以下に述べるように作製した。

#### 【0073】

上記と同様にして、チャンバー 502 において所定の条件で n 型層を所定の層厚に堆積する。チャンバー 502 を十分に排気した後、ゲートバルブ 508、509 を開けて基板ホルダー 521 をチャンバー 504 に移動し、ゲートバルブ 508、509 を閉じた。

#### 【0074】

ヒーター 516 で基板を所定の基板温度に加熱し、所定の原料ガスを必要量導入し、所定の真空度にして、所定の RF エネルギーを堆積室 517 へ導入し、プラズマを発生させて基板上に非晶質 Si:H の i 型層を所定の層厚に堆積する。チャンバー 504 を十分に排気し、ゲートバルブ 510 を開けて基板ホルダー 521 をチャンバー 504 からチャンバー 505 へ移動させた。

#### 【0075】

上記と同様にして、チャンバー 505 において所定の条件で p 型層を所定の層厚に堆積した。

#### 【0076】

また、上記と同様にして、堆積室 519 を十分に排気した後、ゲートバルブ 511 を開け、光起電力素子が堆積された基板 201 をセットした基板ホルダー 521 をアンロードチャンバー 506 へ移動した。

#### 【0077】

さらに、上記と同様にして、アンロードチャンバー 506 内から基板ホルダー

521を取り出した。

#### 【0078】

次に、基板をDCマグネトロンスパッタ装置のアノードの表面に取り付け、ステンレス鋼のマスクで試料の周囲を遮蔽して、中央部40mm×40mmの領域に10重量%の酸化錫と90重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて透明電極として酸化インジウム錫をスパッタリングした。

#### 【0079】

堆積条件は、基板温度170℃、不活性ガスとしてアルゴンの流量50cm<sup>3</sup>/min(normal)、酸素ガス0.5cm<sup>3</sup>/min(normal)、堆積室内の圧力300mPa、ターゲットの単位面積当たりの投入電力量0.2W/cm<sup>2</sup>にて約100秒で厚さが70nmとなるように堆積した。膜の厚みは、前もって同じ条件で堆積時間との関係を検量して堆積することにより、所定の厚みとした。こうして作製したサンプルを「実1」とした。

#### 【0080】

##### 〔比較例1〕

図7に示すように、1層からなる中間層406を備えていること以外は、本発明の積層型光起電力素子200と同じ構成の積層型光起電力素子400を作製する。図7において、金属等の導電性の基板401上に光反射層402、第2の光起電力素子403、中間層406、第1の光起電力素子407、透明電極408が順に積層されている。

#### 【0081】

上記中間層406の作製において、酸化亜鉛からなるターゲットを用いて酸化亜鉛をスパッタリングした。

#### 【0082】

作製条件はアルゴンガスを30cm<sup>3</sup>/min(normal)、酸素ガス2cm<sup>3</sup>/min(normal)供給し、圧力を2×10<sup>-1</sup>Paに保持した。引き続き、基板温度を100℃に加熱し、6inchφの酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて100Wの直流電力を5分間30秒印加し、約110nmの酸化亜鉛を堆積した。このようにして1層から成る中間層406を作製した以

外は、実施例 1 と同様の手順により光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「比 1-1」とした。

#### 【0083】

また、中間層 406 の作製において、3 重量%の酸化錫と 97 重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて酸化インジウム錫をスパッタリングした。

#### 【0084】

堆積条件は、基板温度 170℃、不活性ガスとしてアルゴンの流量 50 cm<sup>3</sup>/min (normal)、酸素ガス 0.2 cm<sup>3</sup>/min (normal)、堆積室内の圧力 200 mPa、6 inch φ の酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて 10 W の直流電力を約 18 分 20 秒印加し、厚さが約 110 nm となるように堆積した。このようにして中間層 406 を作製した以外は、実施例 1 と同様の手順により光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「比 1-2」とした。

#### 【0085】

さらに、図 2 の構成の積層型光起電力素子 200 の中間層 206 の作製において、まず、酸化亜鉛からなるターゲットを用いて酸化亜鉛をスパッタリングした。

#### 【0086】

堆積条件は、アルゴンガスを 30 cm<sup>3</sup>/min (normal)、酸素ガス 2 cm<sup>3</sup>/min (normal) 供給し、圧力を  $2 \times 10^{-1}$  Pa に保持した。引き続き、基板温度を 120℃ に加熱し、6 inch φ の酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて 100 W の直流電力を 30 秒間印加し、約 10 nm の酸化亜鉛を堆積した。

#### 【0087】

その後、同一装置にて、3 重量%の酸化錫と 97 重量%の酸化インジウムからなるターゲットに交換して酸化インジウム錫をスパッタリングした。

#### 【0088】

堆積条件は、基板温度 170℃、不活性ガスとしてアルゴンの流量 50 cm<sup>3</sup>/min (normal)、酸素ガス 0.2 cm<sup>3</sup>/min (normal)、

堆積室内の圧力 200 mPa、6 inch  $\phi$  の酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて 10 W の直流電力を約 16 分 40 秒間印加し、厚さが約 100 nm となるように堆積した。このようにして中間層を作製した以外は、実施例 1 と同様の手順により光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「比 1-3」とした。

#### 【0089】

こうして実施例 1 と比較例 1 で作製したサンプルについて山下電装株式会社製の YSS-150 を使用し、AM1.5 のスペクトル、強度 100 mW/cm<sup>2</sup> で光照射した状態で電流電圧特性を測定した。測定した電流電圧特性から短絡電流密度 [Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)]、開放電圧 [Voc (V)]、曲性因子 [FF]、光電変換効率 [ $\eta$  (%) ] を求めた。

#### 【0090】

試料の暗状態での電圧電流特性を測定し、原点付近の傾きからシャント抵抗 [Rsh (K $\Omega$ cm<sup>2</sup>)] を求めた。

#### 【0091】

これらの特性値を比較例に対する実施例の比率（実 1/比 1-1、実 1/比 1-2、実 1/比 1-3）をまとめたものを表 2 に示す。

#### 【0092】

【表 2】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実 1/比 1-1	1.001	1.017	1.044	1.064	$8.20 \times 10^{-1}$
実 1/比 1-2	1.014	1.152	1.006	1.174	$1.54 \times 10^2$
実 1/比 1-3	1.013	1.156	1.051	1.231	$9.23 \times 10^1$

#### 【0093】

実 1 は比 1-1 に比べ、FF、Voc のいずれも改善し、高い光電変換効率を示した。図 5 にそれぞれの J-V カーブを示すが、実 1 と比 1-1 の違いが主に Voc のシフトによっており、比 1-1 は半導体界面と中間層の界面との接合の不良によるものと考えられる。

#### 【0094】

また、実 1 は比 1-2 に比べ、 $FF$ 、 $V_{oc}$ 、 $R_{sh}$ のいずれも改善し、高い光電変換効率を示した。図 6 にそれぞれの  $J-V$  カーブを示すが、比 1-2 はシャント抵抗の低下により主に  $FF$  が低下しているものと考えられる。

#### 【0095】

また、実 1 は比 1-3 に比べ、 $FF$ 、 $V_{oc}$ 、 $R_{sh}$ のいずれも改善し、高い光電変換効率を示した。比 1-3 は実 1 の構成とは逆に酸化亜鉛を堆積した後に酸化インジウム錫を堆積した構成であるが、この場合、界面の接合の影響とシャント抵抗の低下の影響により  $V_{oc}$ 、 $FF$  が低下しているものと考えられる。

#### 【0096】

さらに、信頼性試験を以下のように行った。試料を高温高湿槽に投入し、85℃、相対湿度 85% に保持した。この試験中に、試料に逆バイアス  $-0.85V$  を 20 時間印加し続けた。その後、取り出し、自然に十分乾燥冷却してから、電圧電流特性を測定した。各特性は初期値に対する相対値であり、表 3 に示す。

#### 【0097】

【表 3】

	$J_{sc}$	$FF$	$V_{oc}$	$Eff.$	$R_{sh}$
実 1	1.001	0.991	0.997	0.989	0.785
比 1-1	1.000	0.989	0.998	0.987	0.779
比 1-2	0.959	0.906	0.992	0.862	0.387
比 1-3	0.980	0.947	0.995	0.924	0.449

#### 【0098】

実 1 および比 1-1 は、信頼性試験によって、殆どシャント抵抗の低下は見られなかった。一方、比 1-2 および比 1-3 では、シャント抵抗が初期よりも低下して、主に  $V_{oc}$ 、 $FF$  が低下し、光電変換効率の低下が見られた。

#### 【0099】

以上のことから、本発明の製造方法によると、初期光電変換効率が良好で、信頼性も高いことが判った。

#### 【0100】

##### 〔実施例 2〕

実施例 2 は、第 1 の光起電力素子として  $i$  層が真性非晶質  $Si:H$  の PIN 型



光起電力素子、第2の光起電力素子としてi層が真性微結晶SiのPIN型光起電力素子、中間層として酸化インジウム錫と酸化亜鉛を積層した積層型光起電力素子を、酸化インジウム錫と酸化亜鉛の膜厚の割合を変えて、3サンプル作製した。

#### 【0101】

中間層の作製において、3重量%の酸化錫と97重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて酸化インジウム錫をスパッタリングした。

#### 【0102】

堆積条件は、基板温度170℃、不活性ガスとしてアルゴンの流量50cm<sup>3</sup>/min(normal)、酸素ガス0.2cm<sup>3</sup>/min(normal)、堆積室内の圧力200mPa、6inchφの酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて10Wの直流電力を所定時間印加し、所定の膜厚となるように堆積した。

#### 【0103】

その後、同一装置にて、酸化亜鉛からなるターゲットに交換して酸化亜鉛をスパッタリングした。

#### 【0104】

堆積条件は、アルゴンガスを30cm<sup>3</sup>/min(normal)、酸素ガス2cm<sup>3</sup>/min(normal)供給し、圧力を2×10<sup>-1</sup>Paに保持した。引き続き、基板温度を120℃に加熱し、6inchφの酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて100Wの直流電力を所定の時間印加し、所定の膜厚の酸化亜鉛を堆積した。中間層としての総膜厚は約110nmに揃えた。

#### 【0105】

このようにして酸化亜鉛層と酸化インジウム錫層の割合を変えた中間層を作製した以外は、実施例1と同様の手順により光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「実2A」、「実2B」、「実2C」、「実2D」とした。それぞれのサンプルの作製条件を表4に示す。

#### 【0106】

【表 4】

	酸化インジウム錫		酸化亜鉛	
	堆積時間	膜厚(nm)	堆積時間	膜厚 (nm)
実 2A	1 分 40 秒	10	5 分	100
実 2B	7 分 30 秒	45	3 分 15 秒	65
実 2C	10 分 50 秒	65	2 分 15 秒	45
実 2D	16 分 40 秒	100	30 秒	10

## 【0107】

次に、作製した光電変換素子の電流電圧特性を実施例 1 と同様に測定した。その結果を表 5 に示しており、比較例「比 1-2」との相対値で示す。

## 【0108】

【表 5】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実 2A/比 1-2	1.014	1.152	1.006	1.174	$1.54 \times 10^2$
実 2B/比 1-2	1.013	1.147	1.006	1.169	$3.11 \times 10^1$
実 2C/比 1-2	1.010	1.078	1.001	1.090	$1.57 \times 10^1$
実 2D/比 1-2	1.009	1.023	0.999	1.031	$2.18 \times 10^0$

## 【0109】

実 2 A, 2 B, 2 C, 2 D はいずれも比 1-2 よりも改善していたが、酸化インジウム錫層が酸化亜鉛層よりも薄い方がより変換効率が高い。さらに、信頼性試験を実施例 1 と同様に行った。各特性は、初期値に対する相対値で表 6 に示す。

## 【0110】

【表 6】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実 2A	1.001	0.991	0.997	0.989	0.785
実 2B	0.999	0.997	1.000	0.996	0.899
実 2C	0.982	0.910	1.000	0.894	0.240
実 2D	0.963	0.903	0.999	0.870	0.298
比 1-2	0.959	0.906	0.992	0.862	0.387

## 【0111】

信頼性試験の結果、実 2 A, 2 B, 2 C, 2 D はいずれも比 1-2 よりも改善

していたが、酸化インジウム錫層が酸化亜鉛層よりも薄いほうがより低下が少ない。

#### 【0112】

以上の結果から、実施例 2 A、2 B は 2 C、2 D よりも、より変換効率が高く、尚且つ、信頼性試験も良好であり、酸化インジウム錫層が酸化亜鉛層よりも薄い方がより好ましい。

#### 【0113】

##### 〔実施例 3〕

実施例 3 は、第 1 の光起電力素子として i 層が真性非晶質 Si : H の PIN 型光起電力素子、第 2 の光起電力素子として i 層が真性微結晶 Si の PIN 型光起電力素子、中間層として酸化インジウム錫と酸化亜鉛を積層した積層型光起電力素子を酸化インジウム錫の膜厚を変えて、4 サンプル作製した。

#### 【0114】

中間層の作製において、3 重量%の酸化錫と 97 重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて酸化インジウム錫をスパッタリングした。

#### 【0115】

堆積条件は、基板温度 170℃、不活性ガスとしてアルゴンの流量 50 cm<sup>3</sup>/min (normal)、酸素ガス 0.2 cm<sup>3</sup>/min (normal)、堆積室内の圧力 200 mPa、6 inch φ の酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて 10 W の直流電力を所定時間印加し、所定の膜厚となるように堆積した。

#### 【0116】

その後、同一装置にて、酸化亜鉛からなるターゲットに交換して酸化亜鉛をスパッタリングした。

#### 【0117】

堆積条件は、アルゴンガスを 30 cm<sup>3</sup>/min (normal)、酸素ガス 2 cm<sup>3</sup>/min (normal) 供給し、圧力を  $2 \times 10^{-1}$  Pa に保持した。引き続き、基板温度を 120℃ に加熱し、6 inch φ の酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて 100 W の直流電力を 5 分間印加し、100 nm の酸化

亜鉛を堆積した。このようにして酸化インジウム錫層の膜厚を変えた中間層を作製した以外は、実施例 1 と同様の手順により光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「実 3 A」、「実 3 B」、「実 3 C」、「実 3 D」とした。それぞれのサンプルの作製条件を表 7 に示す。

【0 1 1 8】

【表 7】

	酸化インジウム錫	
	堆積時間	膜厚(nm)
実 3A	1 分 40 秒	10
実 3B	5	0.5
実 3C	10 秒	1
実 3D	8 分 20 秒	50
実 3E	10 分 50 秒	65

【0 1 1 9】

次に、作製した光電変換素子の電流電圧特性を実施例 1 と同様に測定した。その結果を表 8 に示しており、比較例「比 1 - 1」との相対値で示す。

【0 1 2 0】

【表 8】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実 3A/比 1-2	1.001	1.017	1.044	1.064	$8.20 \times 10^{-1}$
実 3B/比 1-2	1.002	1.006	1.017	1.025	$9.83 \times 10^{-1}$
実 3C/比 1-2	1.005	1.011	1.028	1.044	$8.37 \times 10^{-1}$
実 3D/比 1-2	1.008	1.012	1.040	1.062	$6.90 \times 10^{-1}$
実 3E/比 1-2	1.008	0.997	1.040	1.045	$5.82 \times 10^{-1}$

【0 1 2 1】

実 2 A, 2 B, 2 C, 2 D はいずれも比 1 - 1 よりも改善していたが、酸化インジウム錫層が 1 nm から 50 nm の範囲でより変換効率が高い。さらに、信頼性試験を実施例 1 と同様に行った。各特性は、初期値に対する相対値で表 9 に示す。

【0 1 2 2】

【表 9】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実 3A	1.001	0.991	0.997	0.989	0.785
実 3B	0.998	0.992	0.998	0.988	0.800
実 3C	0.999	0.994	0.997	0.990	0.778
実 3D	0.999	0.974	1.001	0.974	0.832
実 3E	0.997	0.969	1.000	0.966	0.604

## 【0123】

信頼性試験の結果、実 3A、3B、3C、3Dは大きな低下は無かったが、酸化インジウム錫層が薄いほうがより低下が少なく、酸化インジウム錫層が50nm以下であることが好ましい。

## 【0124】

以上の結果から、酸化インジウム錫層が1nmから50nmの範囲でより変換効率がよく、尚且つ、信頼性試験も良好であった。

## 【0125】

## 〔実施例 4〕

実施例 4は、第1の光起電力素子としてi層が真性非晶質Si:HのPIN型光起電力素子、第2の光起電力素子としてi層が真性微結晶SiのPIN型光起電力素子、中間層として酸化インジウム錫と酸化亜鉛を積層した積層型光起電力素子の作製条件を変えて、2サンプル作製した。

## 【0126】

中間層の作製において、3重量%の酸化錫と97重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて酸化インジウム錫をスパッタリングした。

## 【0127】

堆積条件は、基板温度170℃、不活性ガスとしてアルゴンの流量50cm<sup>3</sup>/min(normal)、酸素ガス0.2cm<sup>3</sup>/min(normal)、堆積室内の圧力200mPa、6inchφの酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて10Wの直流電力を8分20秒秒印加し、50nmの膜厚となるように堆積した。

## 【0128】

その後、同一装置にて、酸化亜鉛からなるターゲットに交換して酸化亜鉛をスパッタリングした。

#### 【0129】

堆積条件は、アルゴンガスを  $30\text{ cm}^3/\text{min}$  (normal)、酸素ガス  $2\text{ cm}^3/\text{min}$  (normal) 供給し、圧力を  $2 \times 10^{-1}\text{ Pa}$  に保持した。引き続き、基板温度を  $120^\circ\text{C}$  に加熱し、 $6\text{ inch } \phi$  の酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて  $100\text{ W}$  の直流電力を 5 分間印加し、 $100\text{ nm}$  の酸化亜鉛を堆積した。このようにして酸化インジウム錫層の膜厚を変えた中間層を作製した以外は、実施例 1 と同様の手順により光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「実 4 A」とした。

#### 【0130】

同様に酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて  $35\text{ W}$  の直流電力を 2 分 30 秒印加し、 $50\text{ nm}$  の膜厚となるように堆積した。同様に酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて  $30\text{ W}$  の直流電力を 16 分 40 秒間印加し、 $100\text{ nm}$  の酸化亜鉛を堆積した。こうして作製したサンプルを「実 4 B」とした。次に、作製した光電変換素子の電流電圧特性を実施例 1 と同様に測定した。その結果を表 10 に示しており、比較例「比 1-2」との相対値で示す。

#### 【0131】

【表 10】

	Jsc	FF	Voc	Eff	Rsh
実 4A/比 1-2	1.020	1.147	1.002	1.172	$1.29 \times 10^2$
実 4B/比 1-2	1.020	1.133	0.996	1.151	$1.57 \times 10^2$

#### 【0132】

実 4 A は実 4 B よりも特性が良かった。さらに、信頼性試験を実施例 1 と同様に行った。各特性は初期値に対する相対値で、表 11 に示す。

#### 【0133】

【表 11】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実 4A	0.999	0.974	1.001	0.974	0.832
実 4B	0.998	0.978	0.998	0.974	0.834
比 1-2	0.959	0.906	0.992	0.862	0.387

## 【0134】

信頼性試験の結果、いずれも良好であった。

## 【0135】

以上の結果から、酸化インジウム錫層の堆積速度が酸化亜鉛層の堆積速度よりも遅いほうが、より変換効率が高く、信頼性試験も良好であった。

## 【0136】

〔実施例 5〕

実施例 5 は、第 1 の光起電力素子として i 層が真性非晶質 Si:H の PIN 型光起電力素子、第 2 の光起電力素子として i 層が真性微結晶 Si の PIN 型光起電力素子、中間層として酸化インジウム錫と酸化亜鉛を積層した積層型光起電力素子の作製条件を変えて、3 サンプル作製した。

## 【0137】

中間層の作製において、3 重量%の酸化錫と 97 重量%の酸化インジウムからなるターゲットを用いて酸化インジウム錫をスパッタリングした。

## 【0138】

堆積条件は、基板温度 170℃、不活性ガスとしてアルゴンの流量 50 cm<sup>3</sup>/min (normal)、酸素ガス 0.2 cm<sup>3</sup>/min (normal)、堆積室内の圧力 200 mPa、6 inch φ の酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて 10 W の直流電力を 100 秒印加し、10 nm の膜厚となるように堆積した。

## 【0139】

その後、同一装置にて、酸化亜鉛からなるターゲットに交換して酸化亜鉛をスパッタリングした。

## 【0140】

堆積条件は、アルゴンガスを  $30\text{ cm}^3/\text{min}$  (normal)、酸素ガス  $2\text{ cm}^3/\text{min}$  (normal) 供給し、圧力を  $2 \times 10^{-1}\text{ Pa}$  に保持した。引き続き、基板温度を  $120^\circ\text{C}$  に加熱し、 $6\text{ inch } \phi$  の酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて  $100\text{ W}$  の直流電力を 5 分間印加し、 $100\text{ nm}$  の酸化亜鉛を堆積した。このようにして酸化インジウム錫層の膜厚を変えた中間層を作製した以外は、実施例 1 と同様の手順により光起電力素子を作製した。こうして作製したサンプルを「実 5 A」とした。

#### 【0141】

同様に基板温度  $120^\circ\text{C}$  にして、酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて  $10\text{ W}$  の直流電力を  $100$  秒印加し、 $10\text{ nm}$  の膜厚となるように堆積した。その後、同様に、基板温度を  $170^\circ\text{C}$  にして、酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて  $100\text{ W}$  の直流電力を 5 分間印加し、 $100\text{ nm}$  の酸化亜鉛を堆積した。こうして作製したサンプルを「実 5 B」とした。

#### 【0142】

同様に基板温度  $170^\circ\text{C}$  にして、酸化インジウム錫のターゲットに電気接続を切り替えて  $10\text{ W}$  の直流電力を  $100$  秒印加し、 $10\text{ nm}$  の膜厚となるように堆積した。その後、同様に、基板温度を  $250^\circ\text{C}$  にして、酸化亜鉛のターゲットに電気接続を切り替えて  $100\text{ W}$  の直流電力を 5 分間印加し、 $100\text{ nm}$  の酸化亜鉛を堆積した。こうして作製したサンプルを「実 5 C」とした。

#### 【0143】

中間層堆積後、黙視で表面を観察したところ、実 5 C には微細な膜剥がれが観察された。顕微鏡にて確認したところ、中間層が剥がれていることが分かった。

#### 【0144】

次に、作製した光電変換素子の電流電圧特性を実施例 1 と同様に測定した。その結果を表 12 に示しており、比較例「比 1-2」との相対値で示す。

#### 【0145】



【表 1 2】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実 5A/比 1-2	1.014	1.152	1.006	1.174	$1.54 \times 10^2$
実 5B/比 1-2	1.008	1.143	1.004	1.156	$1.53 \times 10^2$
実 5C/比 1-2	1.005	1.141	1.001	1.149	$1.30 \times 10^2$

## 【0 1 4 6】

実 5 A、5 B、5 C はいずれも「比 1 - 2」よりも良好な特性を有するが、実 5 A がより良好であった。さらに、信頼性試験を実施例 1 と同様に行った。各特性は、初期値に対する相対値で表 1 3 に示す。

## 【0 1 4 7】

【表 1 3】

	Jsc	FF	Voc	Eff.	Rsh
実 5A	1.001	0.991	0.997	0.989	0.785
実 5B	0.997	0.992	0.999	0.988	0.800
実 5C	1.000	0.980	0.999	0.978	0.707
比 1-2	0.959	0.906	0.992	0.862	0.387

## 【0 1 4 8】

信頼性試験の結果、実 5 A ~ 5 C はいずれも「比 1 - 2」よりも良好な特性が得られた。

## 【0 1 4 9】

実 5 C は中間層が微細に剥がれていたものの、信頼性試験ではあまり低下していないことが分かった。実 5 A は他のものより、低下が少ないことが分かった。

## 【0 1 5 0】

以上の結果から、酸化亜鉛層の形成温度が酸化インジウム層の形成温度よりも低いほうが変換効率が高く、尚且つ、信頼性試験も良好であった。

## 【0 1 5 1】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、入射光の全ての波長領域にわたって効率よくエネルギー収集を行うことができ、且つ開放電圧（以下  $V_{oc}$ ）、曲線因子（以下  $FF$ ）などの良好な高い変換効率をもつ積層型光起電力素子、及びその製

造方法を提供することができるという優れた効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る積層型光起電力素子の製造方法を模式的に示す概略図である。

【図 2】

本発明に係る積層型光起電力素子の一実施形態の断面構造を模式的に示す概略図である。

【図 3】

他の実施形態における積層型光起電力素子の断面構造を模式的に示す概略図である。

【図 4】

本発明に係る積層型光起電力素子を構成する光起電力素子を作製するために好適な装置の一例を示す模式図である。

【図 5】

実 1 と比 1 - 1 の J - V カーブを示す説明図である。

【図 6】

実 1 と比 1 - 2 の J - V カーブを示す説明図である。

【図 7】

比較例の 1 層からなる中間層を備えている積層型光起電力素子の断面構造を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 0 0 基板
- 1 0 1 反射層
- 1 0 2 第 2 の光起電力素子
- 1 0 3 酸化インジウムからなる層
- 1 0 4 酸化亜鉛からなる層
- 1 0 5 中間層
- 1 0 6 第 1 の光起電力素子
- 2 0 0 積層型光起電力素子

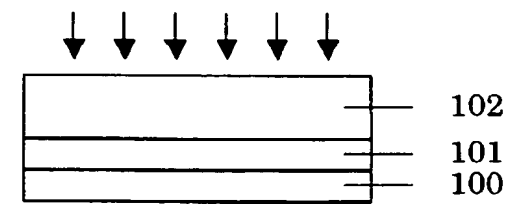
- 2 0 1 基板
- 2 0 2 光反射層
- 2 0 3 第 2 の光起電力素子
- 2 0 4 酸化インジウムからなる第 1 の層
- 2 0 5 酸化亜鉛からなる第 2 の層
- 2 0 6 中間層
- 2 0 7 第 1 の光起電力素子
- 2 0 8 透明電極
- 3 0 0 積層型光起電力素子
- 3 0 1 基板
- 3 0 2 光反射層
- 3 0 3 第 2 の光起電力素子
- 3 0 4 酸化インジウムからなる第 1 の層
- 3 0 5 酸化亜鉛からなる第 2 の層
- 3 0 6 中間層
- 3 0 7 第 1 の光起電力素子
- 3 0 8 透明電極
- 4 0 0 積層型光起電力素子
- 4 0 1 基板
- 4 0 2 光反射層
- 4 0 3 第 2 の光起電力素子
- 4 0 6 中間層
- 4 0 7 第 1 の光起電力素子
- 4 0 8 透明電極
- 5 0 0 ロードチャンバー
- 5 0 2 n 型層 R F チャンバー
- 5 0 3 微結晶シリコン i 型層チャンバー
- 5 0 4 アモルファスシリコン i 型層 R F チャンバー
- 5 0 5 p 型層 R F チャンバー

- 5 0 6 アンロードチャンバー
- 5 0 7、5 0 8、5 0 9、5 1 0、5 1 1 ゲートバルブ
- 5 1 2 基板加熱用のヒーター
- 5 1 3 プラズマ C V D 室
- 5 1 4 n 型層堆積用ヒーター
- 5 1 5 n 型層堆積用の堆積室
- 5 1 6 i 型層堆積用ヒーター
- 5 1 7 i 型層堆積用の堆積室
- 5 1 8 p 型層堆積用ヒーター
- 5 1 9 p 型層堆積用の堆積室
- 5 2 0 レール
- 5 2 1 基板ホルダー

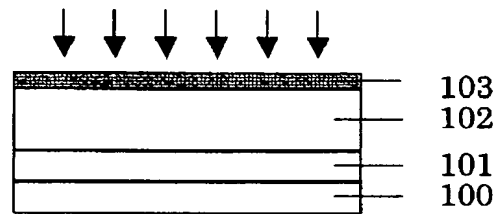
【書類名】

図面

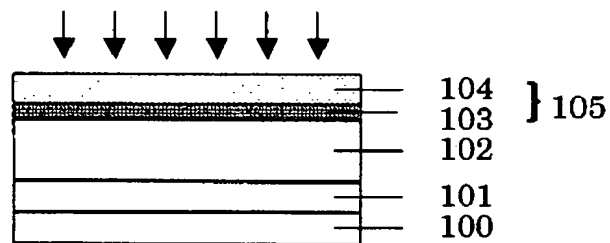
【図 1】



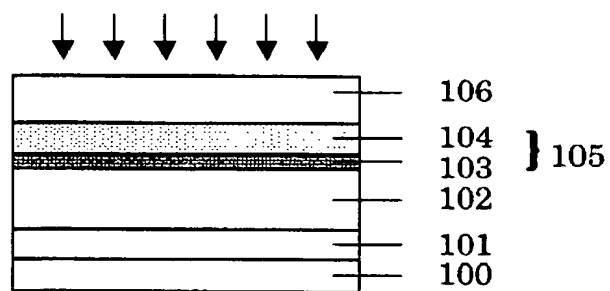
(a)酸化インジウムを含む層を堆積



(b)酸化亜鉛を含む層を堆積

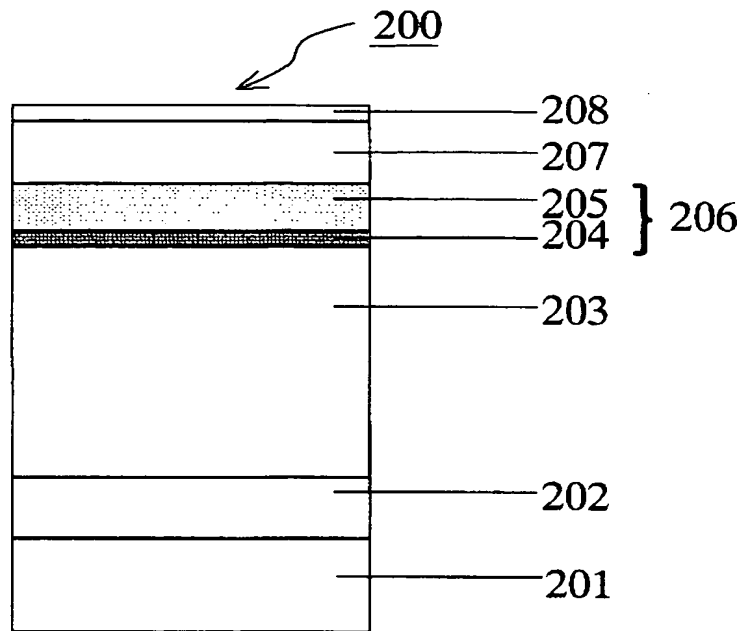


(c)光起電力素子を堆積

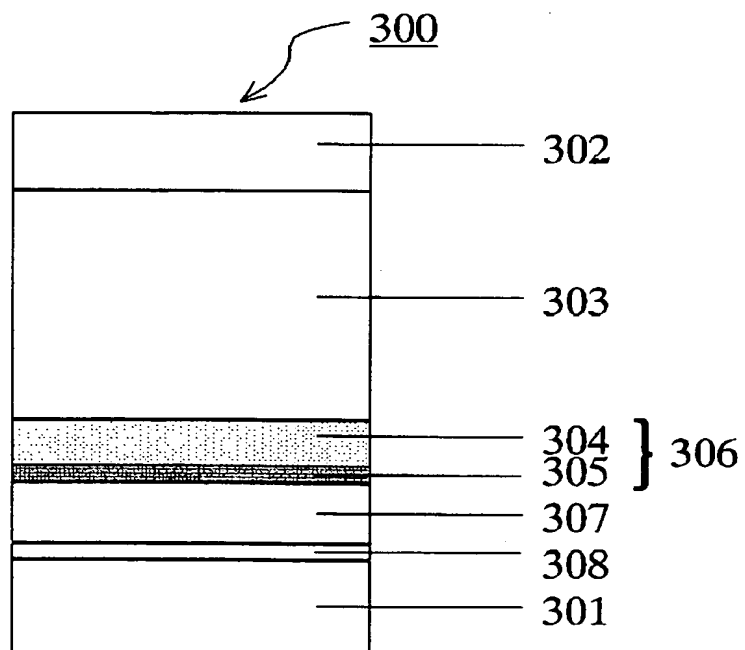


(d)透明電極を堆積

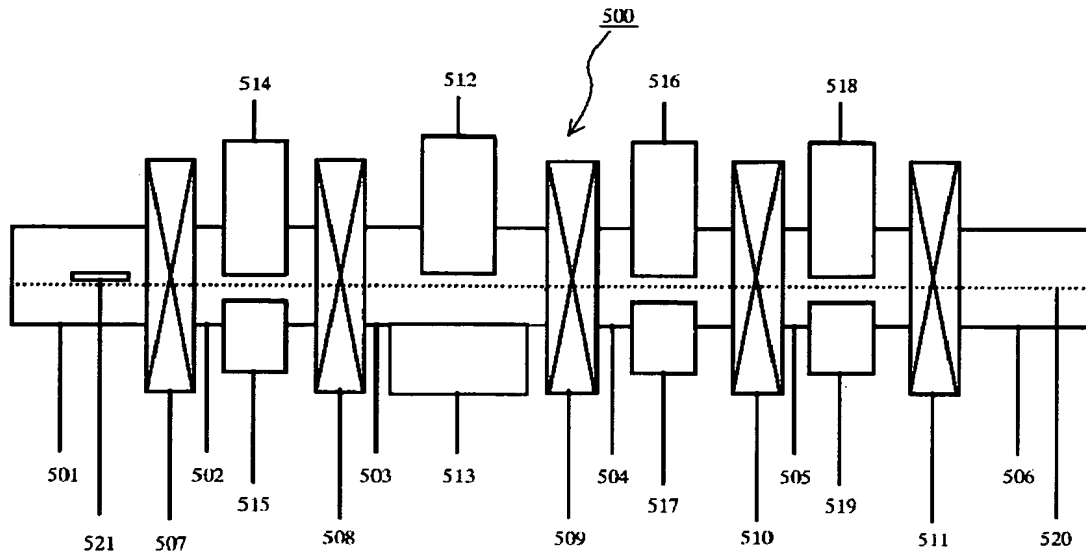
【図 2】



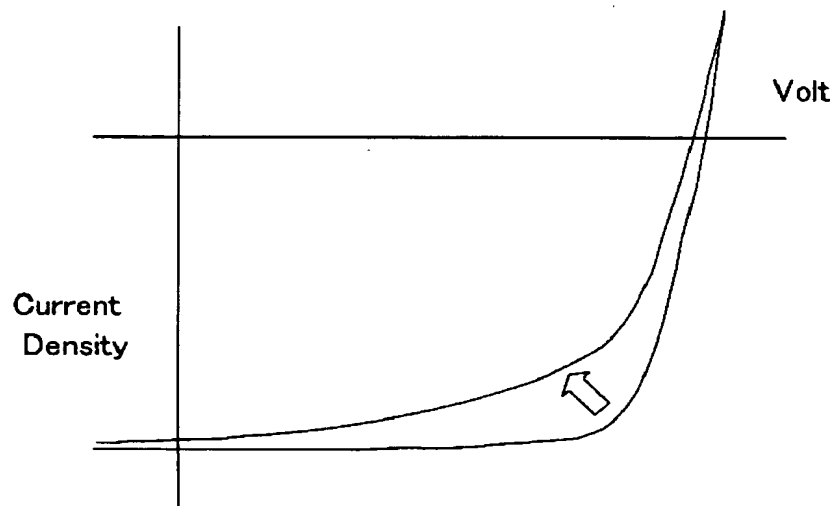
【図 3】



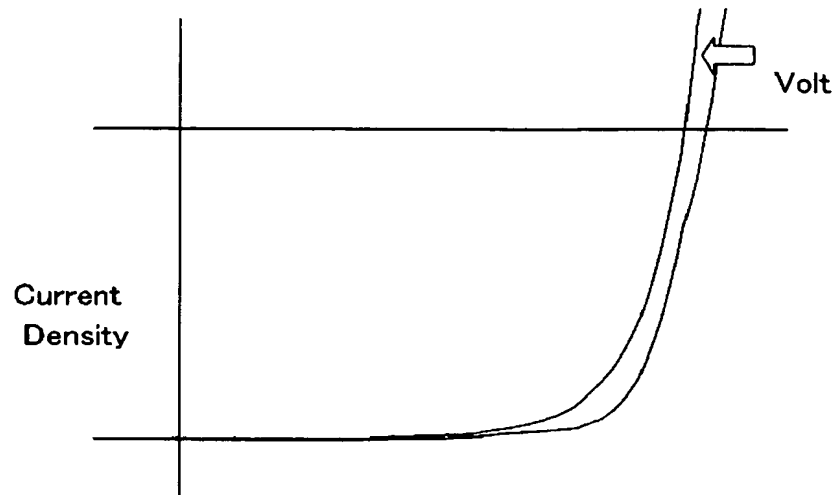
【図 4】



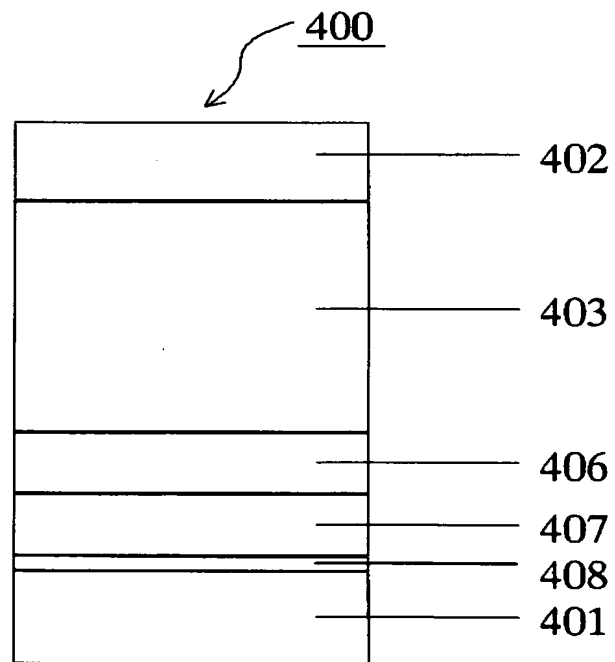
【図 5】



【図 6】



【図 7】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 入射光の全ての波長領域にわたって効率よくエネルギー収集を行うことができ、且つ開放電圧（以下  $V_{oc}$ ）、曲線因子（以下  $FF$ ）などの良好な高い変換効率を有する光起電力素子、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】  $PN$ 接合または  $PIN$ 接合を含む光起電力素子 203、207 を複数積層して成り、素子 203、207 間に中間層 206 を有する積層型光起電力素子の製造方法であって、少なくとも主たる成分が酸化インジウムからなる第 1 の層 204 を形成した後に、主たる成分が酸化亜鉛からなる第 2 の層 205 を形成することによって、中間層 206 を形成する。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 3 - 0 8 4 7 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社